

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

27.02.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 2月27日

REC'D 25 APR 2003

出願番号

Application Number:

特願2002-051298

[ST.10/C]:

[JP2002-051298]

出願人

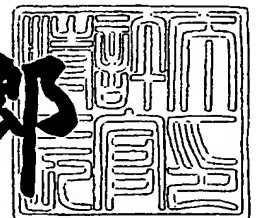
Applicant(s):

株式会社荏原製作所  
日本マイクロリス株式会社PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17(1)(a) OR (b)

2003年 4月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3024129

【書類名】 特許願

【整理番号】 003245

【提出日】 平成14年 2月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

【氏名】 小松 誠

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

【氏名】 藤原 邦夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

【氏名】 武田 収功

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区三田1丁目4番28号三田国際ビル 日本マイクロリス株式会社内

【氏名】 橋本 幸雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区三田1丁目4番28号三田国際ビル 日本マイクロリス株式会社内

【氏名】 臼井 恵理子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区三田1丁目4番28号三田国際ビル 日本マイクロリス株式会社内

【氏名】 甘利 睦浩

【特許出願人】

【識別番号】 000000239

【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所

【特許出願人】

【識別番号】 390041450

【氏名又は名称】 日本マイクロリス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100089705

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル2  
06区 ユアサハラ法律特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 社本 一夫

【電話番号】 03-3270-6641

【選任した代理人】

【識別番号】 100075236

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗田 忠彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100092015

【弁理士】

【氏名又は名称】 桜井 周矩

【選任した代理人】

【識別番号】 100092886

【弁理士】

【氏名又は名称】 村上 清

【選任した代理人】

【識別番号】 100102727

【弁理士】

【氏名又は名称】 細川 伸哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100114904

【弁理士】

【氏名又は名称】 小磯 貴子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051806

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0201070

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微粒子・金属不純物精密濾過用フィルターカートリッジ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機高分子繊維基材にイオン交換基及び／又はキレート基が導入されている繊維材料と、多孔質膜材料とから構成されていることを特徴とするフィルターカートリッジ。

【請求項 2】 有機高分子繊維基材にイオン交換基及び／又はキレート基が導入されている繊維材料と、有機多孔質膜基材に親水基が導入されている多孔質膜材料とから構成されていることを特徴とするフィルターカートリッジ。

【請求項 3】 放射線グラフト重合法によって、イオン交換基及び／又はキレート基を有する重合体側鎖が有機高分子繊維基材の主鎖上に導入され、親水基が有機多孔質膜基材の主鎖上に導入されている請求項 1 又は 2 に記載のフィルターカートリッジ。

【請求項 4】 繊維基材が織布又は不織布である請求項 1～3 のいずれかに記載のフィルターカートリッジ。

【請求項 5】 イオン交換基が、スルホン酸基、リン酸基、カルボキシル基から選択されるカチオン交換基、又は 4 級アンモニウム基、1 級、2 級又は 3 級の低級アミノ基から選択されるアニオン交換基から選択され、キレート基が、イミノジエタノール基、イミノジ酢酸基、ジチオカルバミン酸基、チオ尿素基から選択され、親水基が、スルホン酸基、リン酸基、カルボキシル基、4 級アンモニウム基、3 級アミノ基、2 級アミノ基、1 級アミノ基から選択されるイオン性親水基、又はアミド基、水酸基から選択される非イオン性親水基から選択される請求項 1～4 のいずれかに記載のフィルターカートリッジ。

【請求項 6】 多孔質膜の平均孔径が  $0.02\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$  である請求項 1～5 のいずれかに記載のフィルターカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体産業において使用される純水、薬液或いは溶剤などの精製に

特に好ましく利用することのできるフィルターカートリッジに関する。特に、本発明は、半導体産業において使用される洗浄用超純水、フォトレジスト、シンナー或いは洗浄用の有機溶剤などのような薬液中から、金属イオン、金属コロイド、金属微粒子の形態の微量金属不純物を除去することのできるフィルターカートリッジに関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、半導体製造技術の進歩に伴い、半導体素子の高密度化、線幅の微細化が急激な速度で進んでいる。これに伴い、半導体製造工程に用いられる薬液、例えばフォトレジスト、シンナー、現像液、剥離液、及び洗浄液としての超純水、有機溶剤などの清浄度に関する製品規格、例えばこれら薬液中の微量微粒子数や、微量金属及び金属イオン濃度は、近年著しく厳しいレベルが要求されるようになっている。ITRS2000(International Technology Roadmap for Semiconductors 2000)によると、DRAM1/2Pitchレベルとして、2003年には130nm、2005年には100nmになるという予測が報告されており、即ち、近い将来には、上記薬液中における含有不純物として、1/2Pitchレベル以上のサイズの微粒子を除去することが要求されることが予想されている。また、半導体製造工程に用いられる薬液中の金属濃度としては、2005年には、ウエハー表面での清浄度として $2 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ が要求されることが考えられる。これらのことから分かるように、半導体製造技術の進歩、製品性能及び収率は、使用薬液からの微粒子及び金属を除去し清浄化する技術の進歩に依存することが多く、半導体産業におけるこれまでの急速な発展と、今後の確実な成長を考える上で、使用薬液の微粒子及び微量金属、金属イオンの濃度に関して前述のレベルを達成することが必要不可欠である。

#### 【0003】

半導体産業などにおいて用いられる洗浄用純水や溶剤などの中に含まれる微量不純物は、微粒子の形態のものと、遊離の金属イオンの形態のものとが存在することが知られている。微粒子形態の不純物とは、例えば各種部材において構造材として用いられているポリテトラフルオロエチレンなどから発生するポリマー微

粒子や、供給液中に元々含まれていたり、或いは液の供給ライン中の配管材や継ぎ手などから発生する金属酸化物や金属水酸化物などの微粒子などが含まれる。また更に、液中に含まれる金属イオンが凝集して電荷が中和されたコロイド微粒子を形成する場合がある。このコロイド微粒子とは、金属イオンが液体中で凝集して、質量が大きく電荷密度が小さい微粒子状コロイドを形成するものであり、特に、有機溶剤中に鉄、アルミニウムなどの金属不純物が含まれている場合に、このコロイド微粒子の形成が極めて起こりやすいことが知られている。コロイド微粒子の存在形態は、溶液の条件、例えば溶剤や金属の種類、pH、温度などによって大きく異なり、殆どの金属コロイドは非常に大きな粒径分布を有していることが知られている。したがって、比較的粒径の大きなコロイド微粒子は電荷密度が小さいため、液の流れを伴う薬液フィルターの形状においては、静電的效果を利用したイオン交換では金属不純物を完全に除去することができない。

#### 【 0 0 0 4 】

各種液から微粒子を除去する技術は、対象物を各種濾材によって機械的に濾過するという方法が用いられてきた。更に近年、高いゼータ電位を多孔質濾過膜表面に付与することにより、微粒子及びイオンを高効率で除去するフィルターが開発され、各種産業用の用途に利用されている。特に半導体製造プロセスに用いられる高純度溶液の高流量での精密濾過には、機械的濾過と静電吸着機構による二重の捕捉機構をフィルターが兼ね備えていることが重要である。なぜならば、機械的捕捉機構のみでは、多孔質膜基材の細孔径以下の粒子は捕捉できないこと、超純水或いは有機溶剤中に分散した粒子径0.01  $\mu\text{m}$ 以下の鉄酸化物やアルミニウム酸化物のコロイド微粒子の捕捉には機械的濾過のみでは不十分であることが知られているからである。同様に、静電吸着機構による荷電微粒子捕捉機構のみでは、電荷密度の低い粗粒子を高流量下の精密濾過工程で薬液中から捕捉除去するには不十分であった。これは、粗粒子の液中の流れの中での慣性モーメントが、コロイド粒子と荷電官能基との間の静電モーメントを上回るためである。即ち、半導体素子製造プロセスにおいて用いられる高純度溶液の高流量での精密濾過においては、機械的濾過或いは静電吸着機構のどちらかの機能のみしか有しないフィルター媒体では、その薬液清浄化能力は、近い将来、半導体産業界の要求レ

ベルには不十分となる可能性があり、新たな技術の開発が熱望されていた。

【0005】

これまで、多孔質膜に静電吸着能を付与する技術としては、カチオン電荷調整剤を用いてフィルターにカチオン電荷を付与して、通過する液体中の不純物濾過課程で荷電粒子との間にゼータ電位を生じさせることにより、効率的に薬液を濾過精製する方法が報告されている。この目的で用いられるカチオン電荷調整剤としては、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリンカチオン樹脂、メラミンホルムアルデヒドカチオン樹脂、ジシアンジアミド／モノエタノールアミン／ホルムアルデヒドの反応物などが挙げられている。これらの技術の特徴は、カチオン電荷調整剤によって多孔質膜の表面にカチオン電荷を付与し、これが通過する液体中の荷電微粒子との間でゼータ電位を生じさせることにより、微粒子不純物が効率よく除去されるというものである。また、架橋剤を用いてポリアミド或いはポリアクリル酸を多孔質膜の表面に固定・改質する方法も提案されている。しかしながら、これらの方法で製造された精密濾過膜は、良好な不純物除去性能を有するものの、前述の厳しい清浄度を要求される半導体製造プロセスでの薬液の精密濾過において用いるには、その不純物除去効率及び金属捕捉容量は不十分な物であった。

【0006】

また、微粒子除去性能を有する多孔質膜の表面にイオン交換基を導入することによって、金属イオン及び金属コロイドの不純物を除去可能にする機能膜を提供することが提案されている。イオン交換基の導入方法としては、例えば、放射線グラフト重合法などを用いることができる。しかしながら、多孔質膜に対してグラフト重合を行うと膜基材の強度低下が起こるため、多量の官能基をグラフト重合法によって多孔質膜に導入しようとする、基材の物理的・機械的強度の低下が著しくてブリーツ状に成形すると折り目にクラックが発生したり、或いはモノマーの細孔内での溶剤との膨潤などによって液流量が低下するなどといった種々の問題があった。従って、多孔質膜にグラフト重合法によってイオン交換基を導入した機能膜は、不純物除去効率が不十分であるか或いは金属捕捉容量が極めて小さいなどの問題点があった。更に、単量体の膜基材中への浸透によって細孔の



形態の変化が生じたり、或いは重合により導入されたイオン交換基が多孔質膜の細孔を閉塞し、これに伴って流量の変化が生じるという問題もあった。

【0007】

一方、ガスフィルタなどの分野においては、織布や不織布などの繊維材料にグラフト重合法によってイオン交換基を導入することによって、気体分子を効率的に除去する機能を有するフィルター材料を製造することが行われている。しかしながら、このような用途に用いられている従来の不織布などの繊維材料は、一般に目開きが多孔質膜などに比べて極めて大きい。また、液体中の金属イオンや微粒子などは気体分子に比べて拡散速度が遅い。このため、ガスフィルタなどの分野において従来用いられている不織布を液体用フィルターとして用いても、液体用のフィルターカートリッジが一般に使用される通液流速では満足な除去性能が得られない。以上の理由により、不織布などの繊維材料は、液体用フィルターカートリッジの分野においては、多孔質膜をブリーツ状に加工する際のサポート材として用いられているのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

以上説明したように、既存の技術においては、近い将来、最新の半導体素子製造プロセスにおける要求に見合った不純物除去効率及び製品清浄度を同時に達成する薬液精製装置は現在のところ見あたらない。即ち、現在、半導体産業において、既存の分離機能材料の欠点を克服し、液中の金属イオン、金属コロイド微粒子及び微粒子状の不純物の全てを同時に、単一操作で、使用直前（POU, point of use）に効率よく除去することのできる、薬液精製用フィルターカートリッジの開発が強く望まれている。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、グラフト重合によってイオン交換基及び／又はキレート基が導入された繊維材料と、微粒子除去能を有する多孔質膜材料とを組み合わせることでフィルターカートリッジを構成することにより、超純水及び薬液中に不純物として存在する金属イオン、金属コ

ロイド微粒子、及び微粒子状不純物の全てを、極めて効率的に除去することができることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明に係るフィルターカートリッジは、グラフト重合繊維材料又は多孔質膜材料をそれぞれ単独で使用した場合と比較して、上記不純物除去能が、当業者の予測の範囲を超えて飛躍的に向上することが見出された。

【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の構成を詳細に説明する。

本発明にかかるフィルターカートリッジの構成要素の一つである繊維材料を形成するための基材として用いることのできる繊維基材としては、高分子素材の繊維や、その集合体である織布又は不織布などを好適に用いることができる。高分子素材繊維材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のようなポリオレフィン、PTFE、ポリビニリデンフルオライド、塩化ビニル等のようなハロゲン化ポリオレフィン、ポリカーボネート等のようなポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、セルロース、及びこれらの共重合体、エチレンー四フッ化エチレン共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体（EVAL）等に代表されるオレフィン共重合体を挙げることができる。これらの材質で作られた繊維材料は、表面積が大きく、微量イオンの除去容量を大きくすることができ、更に軽量で成形加工するのが容易である。繊維の具体的な形状としては、長繊維及び加工品、短繊維及び加工品、並びにこれらの切断単体などが挙げられる。長繊維としては例えば連続フィラメントが挙げられ、短繊維としては例えばステープルファイバーが挙げられる。長繊維及び短繊維の加工品としては、これらの繊維から製造される種々の織布及び不織布が挙げられる。また、織布／不織布材料は、後述する放射線グラフト重合用の基材として好適に用いることができると共に、軽量でフィルター状に加工することが容易であるので、本発明に係るフィルターカートリッジを形成するのに用いる繊維基材として好適である。

【 0 0 1 1 】

本発明において、繊維基材にイオン交換基及び／又はキレート基を導入する手

段としては、グラフト重合法を用いることができ、中でも放射線グラフト重合法を好適に用いることができる。放射線グラフト重合法とは、有機高分子基材に放射線を照射してラジカルを生成させ、それにグラフトモノマーを反応させることによって、所望のグラフト重合体側鎖を基材の高分子主鎖上に導入することのできる方法であり、グラフト鎖の数や長さを自由にコントロールすることができ、また各種形状の既存の高分子材料に重合体側鎖を導入することができるので、本発明の目的のために用いるのに最適である。放射線グラフト重合法を用いた場合には、イオン交換基及び／又はキレート基は、これらの基を有する重合体側鎖の形態で高分子基材に導入される。

#### 【0012】

本発明の目的のために好適に用いることのできる放射線グラフト重合法において、用いることのできる放射線としては、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、電子線、紫外線などを挙げることができるが、本発明において用いるのには $\gamma$ 線や電子線が適している。放射線グラフト重合法には、グラフト用基材に予め放射線を照射した後、重合性単量体（グラフトモノマー）と接触させて反応させる前照射グラフト重合法と、基材とモノマーの共存下に放射線を照射する同時照射グラフト重合法とがあるが、いずれの方法も本発明において用いることができる。また、モノマーと基材との接触方法により、モノマー溶液に基材を浸漬させたまま重合を行う液相グラフト重合法、モノマーの蒸気に基材を接触させて重合を行う気相グラフト重合法、基材をモノマー溶液に浸漬した後、モノマー溶液から取り出して気相中で反応を行わせる含浸気相グラフト重合法などが挙げられるが、いずれの方法も本発明において用いることができる。

#### 【0013】

繊維や繊維の集合体である織布／不織布は本発明に係るフィルター材料を製造するための有機高分子基材として用いるのに最も適した素材であるが、これはモノマー溶液を保持し易いので、含浸気相グラフト重合法において用いるのに適している。なお、多孔膜基材に放射線グラフト重合法によってイオン交換基及び／又はキレート基などの官能基を導入した場合には、基材の機械的強度の低下を招くため、ある程度以上の官能基を導入することはできないが、織布／不織布など

の繊維基材は、それに放射線グラフト重合法によってイオン交換基及び／又はキレート基などの官能基を導入しても機械的強度の低下を招くことがないので、多孔膜基材を用いる場合と比べて遙かに大量の官能基を導入することが可能である。

#### 【0014】

本発明において、有機高分子繊維基材に導入することのできるイオン交換基としては、例えば、スルホン酸基、リン酸基、カルボキシル基、4級アンモニウム基、3級以下の低級アミノ基などを挙げることができる。また、キレート基としては、イミノジ酢酸及びそのナトリウム塩から誘導される官能基、各種アミノ酸基、例えばグルタミン酸、アスパラギン酸、リジン及びプロリンなどから誘導される官能基、イミノジエタノールから誘導される官能基、ジチオカルバミン酸基、チオ尿素基などを挙げることができる。

#### 【0015】

本発明にかかるフィルターカートリッジを構成する繊維材料を製造するには、上記のイオン交換基及び／又はキレート基を有する重合性単量体（モノマー）を、繊維基材の主鎖上にグラフト重合する方法と、それ自体はイオン交換基及び／又はキレート基を有していないが、これらの基に変換可能な官能基を有する重合性単量体を繊維基材の主鎖上にグラフト重合した後に、グラフトされた重合体側鎖上の官能基をイオン交換基及び／又はキレート基に変換する方法のいずれをも採用することができる。この目的で用いることのできるイオン交換基を有する重合性単量体としては、例えば、スルホン酸基を有する重合性単量体として、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸及びこれらのナトリウム塩、アンモニウム塩等；カルボキシル基を有する重合性単量体として、アクリル酸、メタクリル酸等；アミン系イオン交換基を有する重合性単量体として、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（VBTA C）、ジメチルアミノエチルメタクリレート（DMAEMA）、ジエチルアミノエチルメタクリレート（DEAEMA）、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド（DMA PAA）等；を挙げることができる。また、それ自体はイオン交換基及び／又はキレート基を有していないが、イオン交換基及び／又はキレート基に変換可能な官能基を有する重合性単量体と

しては、メタクリル酸グリシジル、スチレン、アクリロニトリル、アクロレイン、クロロメチルスチレンなどを挙げることができる。例えば、繊維基材にスチレンをグラフト重合した後に、硫酸やクロロスルホン酸を反応させてスルホン化することによって、強酸性カチオン交換基であるスルホン酸基をグラフト重合体側鎖上に導入することができる。また、例えば、クロロメチルスチレンを繊維基材にグラフト重合した後に、基材をイミノジエタノール水溶液に浸漬することによって、キレート基であるイミノジエタノール基をグラフト重合体側鎖上に導入することができる。更に、例えば繊維基材にp-ハロアルキルスチレンをグラフト重合し、形成されたグラフト重合体側鎖上のハロゲン基をヨウ素で置換した後、イミノジ酢酸ジエチルを反応させてヨウ素をイミノジ酢酸ジエチル基で置換し、更に水酸化ナトリウム水溶液でエステル基を加水分解することによって、グラフト重合体側鎖上にキレート基であるイミノジ酢酸基を導入することができる。

## 【0016】

本発明において用いられる繊維基材は、 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の平均繊維径及び $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の平均孔径を有することが好ましい。更に本発明の好ましい態様においては、繊維基材は、 $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の平均繊維径及び $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の平均孔径を有することが好ましい。更に好ましい態様においては、繊維基材の平均繊維径は、 $0.2\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ が更に好ましい。また、本発明に係る繊維基材の平均孔径は、 $1.0\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ がより好ましく、 $1.0\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ が更に好ましい。なお、本発明において繊維基材の平均孔径とは、バブルポイント法によって測定された値を指す。上記のように、より小さな平均繊維径及び平均孔径を有する繊維基材を用いてフィルターカートリッジを構成すると、各種金属不純物に対する除去能が飛躍的に増大することが分かった。

## 【0017】

本発明に係るフィルターカートリッジは、上述の官能基導入繊維材料と、多孔質膜材料とを組み合わせることを特徴とする。本発明において用いることのできる多孔質膜材料としては、多孔質高分子膜又は無機物を含む既存の多孔性分子膜を挙げることができる。膜の材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレ

ン等のようなポリオレフィン、PTFE、ポリビニリデンフルオライド、塩化ビニル等のようなハロゲン化ポリオレフィン、ポリカーボネート等のようなポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、セルロース、及びこれらの共重合体、エチレン-四フッ化エチレン共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体（EVAL）等に代表されるオレフィン共重合体を挙げることができる。

## 【0018】

本発明において用いられる多孔質膜材料は、 $0.02\mu\text{m}$ ～数 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.02\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ の平均孔径を有していることが好ましい。なお、本発明においては、多孔質膜の平均孔径とは、上記に説明した繊維基材の平均孔径の測定方法と同様の方法によって測定された値を指す。

## 【0019】

本発明に係るフィルターカートリッジは、上述の官能基を導入した繊維材料と多孔質膜材料とを組み合わせる構成したことを特徴とする。これらの機械的強度に優れた材料を重ね合わせてブリーツとしてフィルターカートリッジ内に収容することによって、フィルターカートリッジ内に大きな膜面積を収容することが可能になる。従って、得られるフィルターカートリッジの使用可能な液流速範囲は、ディスク型フィルターに比べて高流量での使用が可能になり、且つ高流速でも金属イオン、金属コロイド微粒子などの除去性能は殆ど低下しなかった。

## 【0020】

特に、本発明によって官能基を導入した繊維材料と多孔質膜材料とを組み合わせる構成したフィルターカートリッジとすることにより、特に有機溶剤中で鉄イオンやアルミニウムイオンが凝集して、大質量・小電荷密度のコロイド微粒子を形成しているような液に対しても、効率的にコロイド微粒子や他の形態の微粒子状金属不純物並びに金属イオン不純物の全てをこのフィルターカートリッジによって除去することができる。これは、正確なメカニズムは不明であるが、多孔質膜とグラフト繊維材料とを組み合わせる構成した用い、前者に機械的濾過、即ちその孔径よりも粒径が大きなコロイド微粒子を除去する役割を与え、後者に静電吸着、即ち粒径及び質量が小さく、電荷密度の高いコロイド微粒子を除去する役割を与えるように

することによって、多孔質膜とグラフト繊維材料とにうまく役割分担がなされて、それぞれ単独で用いた場合と比べて、粒径の小さなものから粒径の大きなものまで広い範囲をカバーして、驚異的に微粒子除去性能が向上したものと考えられる。

#### 【0021】

本発明によれば、イオン交換基又はキレート基を導入した繊維材料を多孔質膜材料と組み合わせてフィルターカートリッジ内に収容することにより、フィルターカートリッジ内に高容量のイオン交換基やキレート基が導入されるので、持続性に優れた金属イオン除去性能が得られる。従って、これまで用いていたものと全く同一寸法・形状のフィルターカートリッジを用いて、半導体製造プロセスなどで使用される洗浄用水やフォトレジストなどの薬液から、微粒子のみならず遊離の金属イオン、更にはコロイド微粒子の除去をも可能にした。また、液体用フィルターカートリッジにおいてこれまで多孔質膜のサポート材として用いられていた不織布などの繊維材料にイオン交換基やキレート基を導入することで、半導体素子製造装置本体に構造的負担をかけることなく、一般的に行われていたPOUでの濾過工程と同一の操作によって微粒子を金属不純物の同時除去を行うことが可能になった。更に、本発明によれば、従来の濾過工程に何ら変更を加える必要がなく、半導体製造プロセスで現在使用されている実装置への適用が非常に容易であり、その点からも本発明が半導体産業に及ぼす効果は多大であると考えられる。本発明に係るフィルターカートリッジは、半導体素子製造プロセスの薬液供給ラインにおいて、薬液タンクを循環する経路の途中に設置することにより、薬液中の金属不純物を低減することができる。また、本発明によるフィルターカートリッジを薬液供給ライン中のPOUに配置することにより、金属不純物を効率的に除去することができる。また、この場合には、薬液中に元々含まれる金属不純物を除去するのに加えて、配管や継ぎ手などの移送経路からの汚染に対処することも可能である。

#### 【0022】

更に本発明の他の態様においては、フィルターカートリッジ内に収容する多孔質膜材料にもイオン性親水基や非イオン性親水基などの官能基を導入することが

できる。この場合、多孔質膜材料に対して過度に大量の官能基をグラフト重合などによって導入すると、上述したように多孔質膜の物理的・機械的強度が劣化したり、単量体の膜基材中への浸透によって細孔の形態の変化が生じたり、或いは重合により導入されたイオン交換基が多孔質膜の細孔を閉塞し、これに伴って流量の変化が生じるなどといった問題が起こるので、好ましくない。しかしながら、これらの問題が顕在化しない程度の適度の量の親水基などの官能基をグラフト重合などによって多孔質膜に導入することにより、多孔質膜の液に対する濡れ性が向上し、フィルターでの気泡の発生が抑制されると共に、親水基としてイオン性親水基を導入した場合には多孔質膜自体にも多少のイオン除去性能が付与されるので好ましい。また、液中の金属酸化物や金属水酸化物などの微粒子は通常負に帯電しているので、多孔質膜材料に正電荷を有するイオン性親水基を導入すれば、液中のこれら微粒子が静電的に多孔質膜上のイオン性親水基に吸着・除去されることが期待される。

#### 【0023】

なお、このような目的で多孔質膜材料に導入することのできる官能基としては、スルホン酸基、リン酸基、カルボキシル基、4級アンモニウム基、3級以下の低級アミノ基などのイオン性親水基や、アミド基、水酸基などの非イオン性水酸基を挙げることができる。これらの親水基を含む重合体側鎖を多孔質膜材料の主鎖上に導入する手法としては、親水基を有する重合性単量体（モノマー）を主鎖上にグラフト重合する方法と、それ自体は親水基を有しないが、親水基を導入することが可能な重合性単量体を主鎖上にグラフト重合した後に、グラフトされた重合体側鎖上に親水基を導入する方法とを採用することができる。イオン性親水基を有する重合性単量体としては、例えばスルホン酸基を有する重合性単量体として、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸及びこれらのナトリウム塩、アンモニウム塩等；カルボキシル基を有する重合性単量体として、アクリル酸、メタクリル酸等；アミン系イオン性親水基を有する重合性単量体として、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（VBTA C）、ジメチルアミノエチルメタクリレート（DMAEMA）、ジエチルアミノエチルメタクリレート（DEAEMA）、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド（DMA PAA）等；を挙



げることができる。また、例えば、非イオン性親水基であるアミド基を有する重合性単量体としては、アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、メタクリルアミド及びイソプロピルアクリルアミド等が挙げられる。非イオン性親水基である水酸基を有する重合性単量体としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等が挙げられる。また、それ自体これらの親水基を有しないが、これらの親水基を導入することが可能な重合性単量体としては、メタクリル酸グリシジル、クロロメチルスチレン、酢酸ビニル等が挙げられる。これらの重合性単量体をグラフト重合した後に、親水基を導入する方法としては、公知の方法を採用することができ、例えば、酢酸ビニルをグラフト重合した後、苛性ソーダ/メタノール混合溶液で基材を加温処理して加水分解することによって、水酸基を重合体側鎖上に導入することができる。これら官能基を多孔質膜材料に導入する手段としては、上述したようなグラフト重合法、特に放射線グラフト重合法を好ましく用いることができる。

#### 【0024】

また、本発明において多孔質膜材料へグラフト重合によって官能基を導入する際には、上述の各種の問題を顕在化させないことが望ましいことを鑑みると、5%～50%程度のグラフト率とすることが望ましい。

#### 【0025】

##### 【発明の効果】

本発明に係るフィルターカートリッジは、イオン交換基などの官能基を導入した繊維材料と、多孔質膜材料とを組み合わせ配置することにより、多量の官能基を繊維材料に導入することで、これまでと全く同一の寸法・形状のカートリッジで、且つ従来の多孔質膜フィルターの持つ微粒子除去性能を維持したままで、多孔質膜フィルターのみでは達成できなかった微細荷電粒子、金属イオン、金属コロイド微粒子などの除去を飛躍的に向上させるものである。

#### 【0026】

##### 【実施例】

以下の実施例により本発明を更に詳細に説明するが、これらは本発明の一具体例を示すものであり、本発明はこれらの記載によって限定されるものではない。

## 【0027】

## 実施例 1

スルホン酸型不織布／非グラフト多孔質膜のフィルターカートリッジの作製  
 ポリエチレン繊維からなる不織布（DuPont社製、商品名タイベック：平均繊維径 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、平均孔径 $5 \mu\text{m}$ （バブルポイント法によって測定した値）、目付 $65 \text{g/m}^2$ 、厚さ $0.17 \text{mm}$ ） $83 \text{g}$ に、窒素雰囲気下で電子線を $150 \text{kGy}$ 照射した。この照射済不織布にスチレンを含浸させてガラス容器内に入れ、真空ポンプで減圧にした後、 $50^\circ\text{C}$ で3時間グラフト重合を行った。グラフト済不織布を取り出し、トルエン中 $60^\circ\text{C}$ で3時間処理してホモポリマーの除去を行った。更に不織布をアセトンで洗浄した後、 $50^\circ\text{C}$ で12時間乾燥することによって、スチレングラフト不織布 $136 \text{g}$ を得た。グラフト率は $64\%$ であった。

## 【0028】

得られたスチレングラフト不織布を、クロロスルホン酸／ジクロロメタン混合液（重量比 $2:98$ ）に浸漬し、 $0^\circ\text{C}$ で1時間スルホン化反応を行った。不織布を取り出し、メタノール／ジクロロメタン混合液（重量比 $1:9$ ）、メタノール、純水で順次洗浄し、乾燥することにより、厚さ $0.27 \text{mm}$ 、イオン交換容量 $32.8 \text{meq/m}^2$ のスルホン酸型不織布を得た。

## 【0029】

上記で調製されたスルホン酸型不織布（有効幅 $220 \text{mm}$ ）と、超高分子量ポリエチレン（分子量 $100$ 万）からなる厚さ $100 \mu\text{m}$ 、孔径 $0.2 \mu\text{m}$ 、空隙率 $60.0\%$ の平膜状の多孔質膜（有効幅 $220 \text{mm}$ ）とを2枚重ねた状態で、山高さ $14 \text{mm}$ 、山数 $145$ のプリーツを作製した。このプリーツ状積層シートの有効面積は $0.89 \text{m}^2$ であった。このプリーツ状積層シートを、不織布が外側に、多孔質膜が内側になるように、高密度ポリエチレン製のフィルターインナーコア（直径 $46 \text{mm}$ 、長さ $220 \text{mm}$ ）の周りに巻き付け、フィルターケージ（内径 $76 \text{mm}$ 、高さ $220 \text{mm}$ ）の中に挿入し、ボトム及びトップキャップを用いて熱溶着法により封止することにより、高機能フィルターカートリッジ1を形成した。

## 【0030】

## 実施例 2

スルホン酸型不織布／カルボン酸型多孔質膜のフィルターカートリッジの作製  
 実施例 1 で用いているものと同じ超高分子量ポリエチレン製多孔質膜 39g に  
 対して、実施例 1 と同様の条件で電子線を照射した。アクリル酸／水／メタノー  
 ル混合液（重量比 10 : 45 : 45）をガラス容器内に入れ、この中に上記の照  
 射済み多孔質膜を入れて真空ポンプで減圧にした後、50℃で 2 時間グラフト重  
 合を行った。グラフト済み多孔質膜を取り出し、純水中で 3 回洗浄することによ  
 り、ホモポリマーの除去を行い、更に 50 度で 12 時間乾燥することによって、  
 アクリル酸グラフト多孔質膜 44g を得た。グラフト率は 12%、厚さは 0.1  
 mm であった。

## 【0031】

実施例 1 で調製されたスルホン酸型不織布（有効幅 220mm）と、上記で得ら  
 れたアクリル酸グラフト多孔質膜（有効幅 220mm）とを用いて、実施例 1 と同  
 様に山高さ 14mm、山数 145 のプリーツ状積層シートを形成し（有効面積 0.  
 89m<sup>2</sup>）、実施例 1 と同様のフィルターインナーコア及びフィルターケーシングによ  
 って高機能フィルターカートリッジ 2 を形成した。

## 【0032】

## 実施例 3

スルホン酸型不織布／カルボン酸型多孔質膜のフィルターカートリッジの作製  
 ポリエチレン繊維からなる不織布（日本バイリーン社製、商品名 0X8901：平均  
 繊維径 20～30μm、平均孔径 120μm（バブルポイント法によって測定した  
 値）、目付 66g/m<sup>2</sup>、厚さ 0.32mm）100g に、実施例 1 と同様の条件で電  
 子線を照射した。この照射済不織布にスチレンを含浸させてガラス容器内に入れ  
 、真空ポンプで減圧にした後、50℃で 3 時間グラフト重合を行った。グラフト  
 済不織布を、実施例 1 と同様に洗浄、乾燥を行うことにより、スチレングラフト  
 不織布 202g を得た。グラフト率は 102% であった。得られたスチレングラ  
 フト不織布を、実施例 1 と同様にスルホン化、洗浄、乾燥することにより、厚さ  
 0.9mm、イオン交換容量 635 meq/m<sup>2</sup> のスルホン酸型不織布を得た。

## 【0033】

上記で得られたスルホン酸型不織布を、実施例 2 で作製したアクリル酸グラフ

ト多孔質膜と重ね合わせて、山高さ14mm、山数90のプリーツ状積層シートを作成した（有効面積 $0.55\text{m}^2$ ）。このプリーツ状積層シートを用いて実施例1と同様に高機能フィルターカートリッジ3を形成した。

#### 【0034】

##### 実施例4：通液試験

上記実施例1～3で作製された高性能フィルターカートリッジ1、2及び3をそれぞれ用いて、通液試験を行った。試験液として、鉄を200ppb含む純水を5.0L/min～20L/minの流速で通液し、流出液中の鉄の濃度を測定したところ、この液流速の範囲では、流出液中の鉄濃度は、フィルターカートリッジ1が0.6～1.9ppb、フィルターカートリッジ2が0.02ppb～0.04ppb、フィルターカートリッジ3が0.9ppb～2.2ppbの範囲に低下しており、いずれも良好な鉄不純物の除去性能を示した。

#### 【0035】

##### 実施例5：イソプロピルアルコールの通液試験

試験液として、鉄を200ppb含むイソプロピルアルコールを用いた以外は、実施例4と同様に、フィルターカートリッジ1について通液試験を行った。流出液中の鉄濃度は0.2ppb～0.6ppbの範囲に低下しており、純水と同様にイソプロピルアルコールに関しても良好な鉄不純物の除去性能を示した。

#### 【0036】

##### 実施例6：泡切れ性の比較

上記実施例1で作製された高性能フィルターカートリッジ1及び実施例2で作製された高性能フィルターカートリッジ2をそれぞれ用いて泡切れ試験を行った。バッファードフッ酸42Lを満たした循環槽に、ポンプ、フィルターカートリッジ1又は2、及び動的光散乱型パーティクルカウンターをこの順番で直列に接続し、液を流量16L/minで循環させた。循環開始後、フィルターカートリッジからの流出液中のマイクロバブル数をパーティクルカウンターによって測定した。結果を図1に示す。スルホン酸型不織布／非グラフト多孔質膜のフィルターカートリッジ1を用いた実験では、流出液中にマイクロバブルが観察された。一方、スルホン酸型不織布／カルボン酸型多孔質膜のフィルターカートリッジ2を用

いた実験では、短時間の循環によってマイクロバブル数は大きく減少した。これは、フィルターカートリッジを構成する多孔質膜としてカルボン酸基をグラフトしたものを用いることにより、多孔質膜表面の水に対する良好な濡れ性が得られ、短時間の液循環によって良好な泡切れ性を示したためであると考えられる。

#### 【0037】

##### 実施例7：通液試験

上記実施例3で作製された高性能フィルターカートリッジ3を用いて通液試験を行った。試験液として、鉄を2.2ppb含むpH4の純水を5.0L/min～20L/minの流速で通液し、流出液中の鉄の濃度を測定したところ、この液流速の範囲では、流出液中の鉄濃度は0.04ppb～0.06ppbの範囲に低下しており、良好な鉄不純物の除去性能を示した。同様に試験液として、アルミニウムイオン4.6ppbを含むpH7の純水を5.0L/min～20L/minの流速で通液し、流出液中のアルミニウムの濃度を測定したところ、この液流速の範囲では、流出液中のアルミニウム濃度は0.03ppb～0.05ppbの範囲に低下しており、良好なアルミニウム不純物の除去性能を示した。

#### 【0038】

##### 比較例1

多孔質膜フィルターカートリッジを用いたイソプロピルアルコールからの鉄の除去

実施例1で用いた超高分子量ポリエチレン多孔質膜と、支持材として、実施例1で用いたグラフト処理前のポリエチレン繊維不織布（DuPont社製、商品名タイベック）とを用いて、実施例1と同様にブリーツ状積層シートを形成し、実施例1と同様にしてフィルターカートリッジAを形成した。このフィルターカートリッジAを用いて、実施例5と同一の条件でイソプロピルアルコール通液試験を行ったところ、流出液中の鉄濃度は4.0ppb～13.1ppbの範囲であった。

#### 【0039】

##### 比較例2

スルホン酸型不織布を用いたイソプロピルアルコールからの鉄の除去

実施例1で作製したスルホン酸型不織布と、実施例1で用いたグラフト処理前

のポリエチレン繊維不織布とを2枚重ね合わせて、実施例1と同じ寸法のブリーツ状積層シートを形成し、実施例1と同様にしてフィルターカートリッジBを形成した。このフィルターカートリッジBを用いて、実施例5と同一の条件でイソプロピルアルコール通液試験を行ったところ、流出液中の鉄濃度は36 ppb～65 ppbの範囲であった。

【図面の簡単な説明】

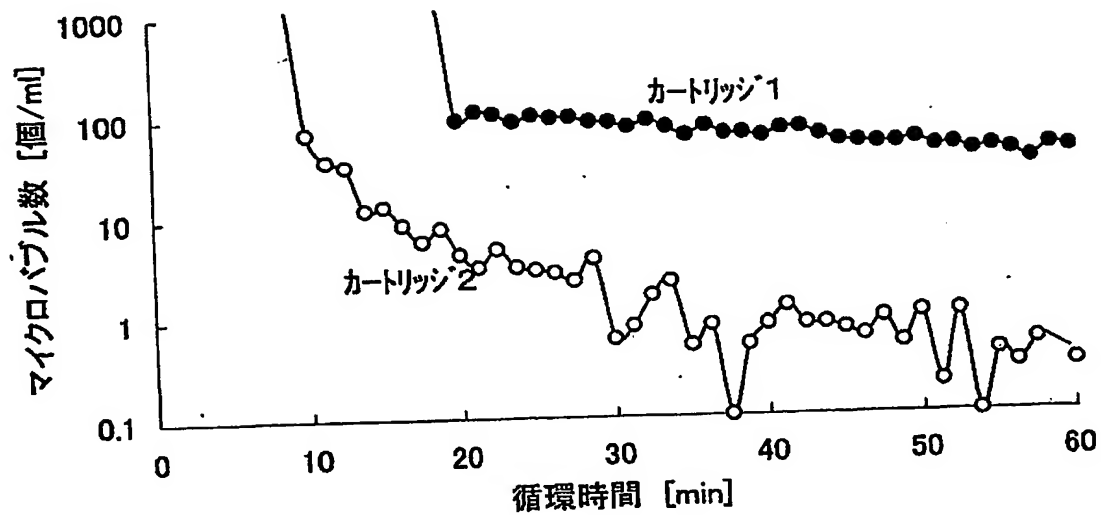
【図1】

実施例6の実験結果を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図1】

図1 泡切れ性比較



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 濾過対象液中の金属イオン、金属コロイド微粒子及び微粒子状の不純物の全てを同時に、単一操作で、使用直前（P O U, point of use）に効率よく除去することのできる、薬液精製用フィルターカートリッジを提供する。

【解決手段】 本発明は、有機高分子繊維基材にイオン交換基及び／又はキレート基が導入されている繊維材料と、多孔質膜材料とから構成されていることを特徴とするフィルターカートリッジに関する。また、本発明の好ましい態様は、有機高分子繊維基材にイオン交換基又はキレート基が導入されている繊維材料と、有機多孔質膜基材に親水基が導入されている多孔質膜材料とから構成されていることを特徴とするフィルターカートリッジに関する。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000239]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区羽田旭町11番1号

氏 名

株式会社荏原製作所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[390041450]

1. 変更年月日	2001年 5月 2日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区三田1丁目4番28号
氏 名	日本マイクロリス株式会社